

ELECTRIC-DOUBLE-LAYER CAPACITORS AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP2000068164

Publication date: 2000-03-03

Inventor: OKAMURA MICHIO; MOGAMI AKINORI

Applicant: OKAMURA KENKYUSHO KK; JEOL LTD

Classification:

- international: **H01G9/058; H01G9/155; H01G9/058; H01G9/155;**
(IPC1-7): H01G9/058; H01G9/155

- european:

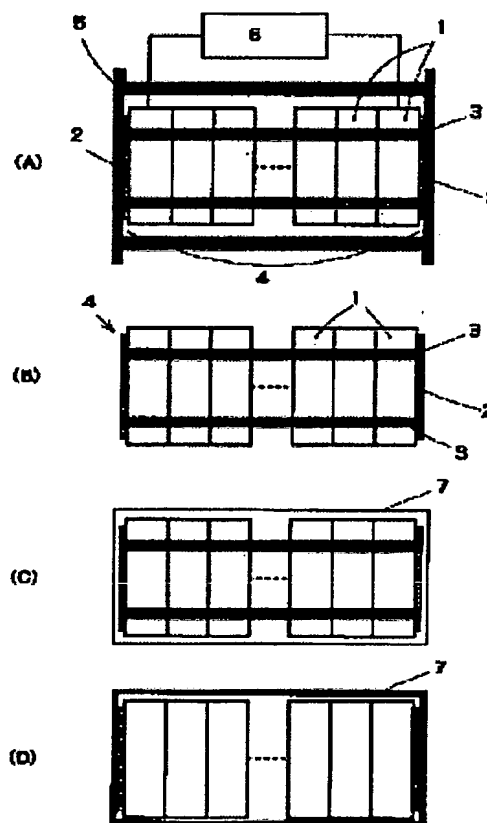
Application number: JP19980234319 19980820

Priority number(s): JP19980234319 19980820

Report a data error here

Abstract of JP2000068164

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a second dimension limiting structure of a capacitor assembling body comprising unit electric-double-layer capacitors to withstand its expansive pressure when applying a voltage to it, by charging initially the capacitor assembling body through a voltage not lower than its rated voltage in the state of attaching to it a first dimension limiting structure, and by holding it thereafter in the second dimension limiting structure whose withstanding pressure is smaller than the one of the first dimension limiting structure. **SOLUTION:** Connecting conductively in serial-parallel with each other unit electric-double-layer capacitors 1 and providing end plates 2 on both their sides, they are pressed against each other by a belt 3 of a second dimension limiting structure capable of fixing by their expansive pressures generated in the state of using the unit capacitors 1 to create a capacitor assembling body 4. Then, mounting a first dimension limiting structure 5 on the capacitor assembling body 4, a voltage not lower than the rated voltage of the capacitor assembling body 4 is applied to it from a charging and discharging apparatus 6 to activate it by the expansion of its carbonic material. Next, discharging the capacitor assembling body 4 after its charging is completed, the first dimension limiting structure 5 is removed from it in the state of its expansive pressure being reduced to a value not larger than the applied pressure to it by fixing the belt 3 to hold the capacitor assembling body 4 only by the second dimension limiting structure.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-68164

(P2000-68164A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
9/155			3 0 1 J
			3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-234319

(22) 出願日 平成10年8月20日(1998.8.20)

(71) 出願人 393013560

株式会社岡村研究所

神奈川県横浜市南区南太田2丁目19番6号

(71) 出願人 000004271

日本電子株式会社

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72) 発明者 岡村 勉夫

神奈川県横浜市南区南太田2-19-6

(72) 発明者 最上 明矩

東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日本電子株式会社内

(74) 代理人 100091971

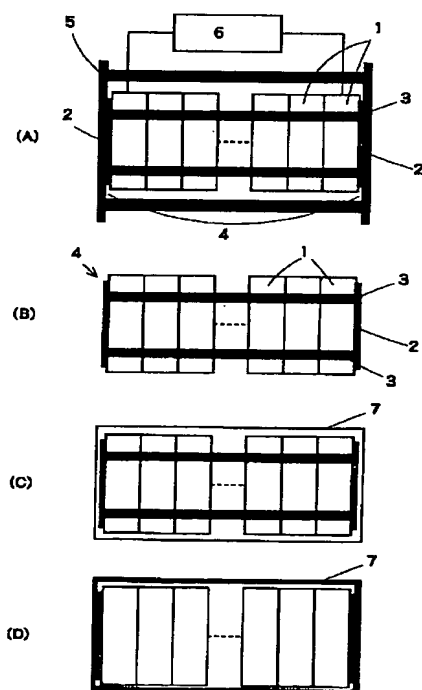
弁理士 米澤 明 (外7名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 静電容量が大きな電気二重層コンデンサを得る。

【解決手段】 電圧印加時に電圧印加方向に膨張する炭素質材料からなる分極性電極を有するとともに、電圧印加時の膨張を制限する第1の寸法制限構造体中において賦活した後に第2の寸法制限構造体中に保持した電気二重層コンデンサ。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気二重層コンデンサにおいて、電圧印加時に膨張する炭素質材料からなる分極性電極を有し、第 1 の寸法制限構造体を取り付けた状態で定格電圧よりも高い電圧で初期充電を行った後に、第 1 の寸法制限構造体よりも耐圧力が小さな第 2 の寸法制限構造体中に保持されたものであることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 2】 寸法制限構造体は、電圧印加時の電圧印加方向の電極の膨張を制限することを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 3】 電圧印加時に分極性電極の膨張に抗して寸法を制限した状態で、電極には 2 kg/cm^2 以上の膨張圧が発生することを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 4】 電解液として非水溶媒電解質を使用するとともに、分極性電極が X 線回折法で測定した層間距離 d_{002} が $0.365 \sim 0.385 \text{ nm}$ に存在する炭素質材料を用いたことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 5】 炭素質材料が、石油コークスをあらかじめ加熱処理した後、水酸化カリウムと混合して不活性雰囲気中で熱処理したものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 6】 炭素質材料が、やしごらを炭化処理した後、不活性雰囲気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理したものであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 7】 電気二重層コンデンサの製造方法において、電圧印加時に膨張する炭素質材料からなる分極性電極を有するコンデンサに、第 1 の寸法制限構造体を取り付けた状態で定格電圧よりも高い電圧で初期充電を行った後に、第 1 の寸法制限構造体よりも耐圧力が小さな第 2 の寸法制限構造体中に保持することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気二重層コンデンサに関し、静電容量密度が大きな電気二重層コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層コンデンサは、主材料である比表面積の大きな活性炭に少量の導電剤および結合剤を加えて混練圧延するか、あるいは同様な材料をスラリー状に溶解して集電極に塗布する、活性炭に少量の未炭化樹脂類を混合して焼結する、等の方法で得た分極性電極を正極および負極に用い、セパレータを介して対向させ、集電極に接触させるとともに、水溶性電解質溶液あるいは非水溶媒電解質溶液を含浸させたものが用いられている。

【0003】 電気二重層コンデンサの静電容量は、分極性電極の表面積にほぼ比例するとの考えから、大きな比表面積を有する活性炭が用いられている。活性炭は、 800°C 以下の温度で炭素質材料を炭化した後に、 600 ないし 1000°C で、水蒸気、二酸化炭素等の雰囲気中で、あるいは、塩化亜鉛、水酸化カリウム等を混合して不活性雰囲気中で賦活することによって製造されている。賦活過程では炭素化過程で生じた炭素材の表面に吸着に適した多数の細孔を生成させる等の方法によって製造されている。

【0004】 そして、電気二重層コンデンサとしての容量をできるだけ大きくするために、活性炭として表面積が大きな活性炭を用いることが行われている。例えば、特開昭 63-78513 号公報には、従来例として挙げられている電気二重層用コンデンサ用の活性炭では、比表面積が最高 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であったが、単位体積当たりの表面積が充分ではなかったため、石油コークスを原料とし、石油コークスに水酸化カリウムを混合したものを焼成して得られた比表面積が 2000 ないし $3500 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性炭を用いることが提案されている。

【0005】 しかし、活性炭の表面積を増大するために活性炭を強く賦活すると、賦活の進行に伴って活性炭重量当たりの比表面積は増すが、同時に空隙率も増加するため、体積当たりの表面積は一定の賦活レベルを境にしてかえって減少する。しかも強く賦活した活性炭では、電気二重層面積当たりの静電容量が、賦活を進めるほど減少する傾向を示す。

【0006】 本発明者等は、一定限度以上に賦活を進めても、より大きな静電容量密度は得られないという問題点を見出し、活性炭の比表面積に依存した分極性電極を用いて得られる静電容量密度の限界を改善し、エネルギー密度の大きな電気二重層コンデンサを得ることを特願平 10-50862 号において提案している。

【0007】 これは、電極として電圧印加時に膨張する炭素質材料を用いるとともに、分極性電極を電圧印加時の膨張を制限する寸法制限構造体中に保持されることによって単位体積当たりのエネルギー密度が大きな電気二重層コンデンサをものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 電圧印加時に膨張する炭素質材料を用いた電気二重層コンデンサでは、炭素電極が充電に伴って厚さ方向に例えば 4 V 当たり 2 倍ほど膨張する。しかしながら、静電容量が増加しても体積が膨張したのでは体積当たりのエネルギー密度が低下するので、コンデンサの容器に強度を持たせて膨張できないよう寸法を制限し、エネルギー密度を確保することが必要となる。寸法の制限方法には種々の方法が考えられるが、想定される膨張圧力が 10 kg/cm^2 程度となるため、小型コンデンサの電極寸法が縦横 10 cm として

も 1 トンの膨張力に耐える容器あるいは寸法構造制限体が必要となり、従来の活性炭を用いた同等な大きさの電極での 200 kg ほどの圧迫圧力を想定するのに比べ、設計及び製造上の問題があった。

【0009】このように、寸法制限構造体あるいはコンデンサの容器は大きな強度が必要であるために、容易に軽量のコンデンサの集合体を形成することは困難であり、電気自動車用の電源等のように重量等に制限を受ける用途においては、使用が困難であるという問題があった。本発明は、膨張する炭素質材料を用いた軽量の電気二重層コンデンサを提供することを課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、電気二重層コンデンサにおいて、電圧印加時に膨張する炭素質材料からなる分極性電極を有し、第 1 の寸法制限構造体を取り付けた状態で定格電圧よりも高い電圧で初期充電を行った後に、第 1 の寸法制限構造体よりも耐圧力が小さな第 2 の寸法制限構造体中に保持されたものである電気二重層コンデンサである。寸法制限構造体は、電圧印加時の電圧印加方向の電極の膨張を制限する前記の電気二重層コンデンサである。電圧印加時に分極性電極の膨張に抗して寸法を制限した状態で、電極には 2 kg/cm^2 以上の膨張圧が発生する前記の電気二重層コンデンサである。電解液として非水溶媒電解質を使用するとともに、分極性電極が X 線回折法で測定した層間距離 d_{002} が $0.365 \sim 0.385 \text{ nm}$ に存在する炭素質材料を用いた前記の電気二重層コンデンサである。炭素質材料が、石油コークスをあらかじめ加熱処理した後、水酸化カリウムと混合して不活性雰囲気中で熱処理したものである前記の電気二重層コンデンサである。炭素質材料が、やしがらを炭化処理した後、不活性雰囲気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理したものである前記の電気二重層コンデンサである。

【0012】電気二重層コンデンサの製造方法において、電圧印加時に膨張する炭素質材料からなる分極性電極を有するコンデンサに、第 1 の寸法制限構造体を取り付けた状態で定格電圧よりも高い電圧で初期充電を行った後に、第 1 の寸法制限構造体よりも耐圧力が小さな第 2 の寸法制限構造体中に保持する前記の電気二重層コンデンサの製造方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、電圧印加時に膨張する炭素質材料が大きく膨張するのは、電圧を未印加の炭素質材料に電圧を始めて印加して炭素質材料を賦活する電界賦活期間のみであり、それ以外の期間は当初の膨張圧の半分程度である点に着目することによって成し得たものである。

【0014】炭素質材料を $600 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理して従来の活性炭原料よりも炭素化を進行させ、これに重

量比で 1 ～ 5 倍の水酸化カリウムを混合して不活性雰囲気中で約 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ において 2 時間程度加熱すると、熱処理をしていない炭素質材料であれば活性炭になるが、熱処理の効果で炭素化が進んでいるため賦活は進行せず、比表面積で $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下に留まる。

【0015】しかし、この炭素質材料は通常の手法で洗浄、粉碎などの工程を経て、ポリテトラフルオロエチレンなどのバインダ、カーボンブラックなどの導電材を加えて混練してシート状に形成して、十分に脱水して電解液、例えばテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーート 1 モルのプロピレンカーボネート溶液を含浸して電気二重層コンデンサを作製すると、 28 F/cc を超える静電容量密度の大きな電気二重層コンデンサが得られる。

【0016】このような賦活が進行していない炭素質材料を用いて電圧を印加すると、電圧の印加に伴って、炭素質材料は膨張し、炭素質材料の賦活が進行する。炭素質材料の膨張を外部から圧力を加えることによって制限することができれば、体積当たりのエネルギー密度の大きな電気二重層コンデンサを得ることができる。

【0017】図 1 は、充電時の圧力変化と電圧の変化の一例を説明する図である。図 1 は、直径 20 mm 、厚さ 0.5 mm の正負極と 1 モル濃度の電解液を用いた電気二重層コンデンサに、 5 mA の定電流で満充電電圧 4 V に設定して行った充放電サイクルの最初から 3 サイクルのコンデンサの端子電圧と膨張を制限した場合に電極面に発生する圧力の波形の一例である。コンデンサが示す圧力波形や電圧印加に対する静電容量の増加率、圧力の上昇は電極の作り方や炭素材料によって異なるが、容量増倍率の大きなものは膨張、つまり圧力も大きくなる傾向を有している。

【0018】ところが、炭素質材料の賦活の過程で高電圧まで充電するときに大きな膨張圧力が生じるものである。電界賦活に必要な 4 V という電圧は、その際に加えるだけで、その後のコンデンサの使用状態においては、このような高い電圧とすることはない。

【0019】図 2 は、充電時の圧力変化と電圧の変化を他の例を説明する図である。最初の 4 V の充放電サイクルは図 1 と同じであるが、賦活のために必要なはこのサイクルだけで、それ以降は図 2 において示したように充放電は低い電圧でのサイクルとなる。したがって、図 2 では第 2 サイクル以降は 3 V までの充放電にとどめることができるので、圧力の上昇の程度も小さくなることを示している。

【0020】図 3 は、本発明の電気二重層コンデンサの製造方法を説明する図である。図 3 (A) に示すように、電圧の印加によって膨張する炭素質材料からなる正負の電極をセパレータを介して積層して角型の容器に収容した単位コンデンサ 1 の所定の個数を直並列に導電接続し、両側に端板 2 を設け電気二重層コンデンサの通常

の使用状態で発生する膨張圧で緊迫することができ第
二の寸法制限構造体である緊迫ベルト 3 で圧迫してコン
デンサ集合体 4 を作製する。次いで、コンデンサ集合体
4 に第一の寸法制限構造体 5 を装着して、充放電装置 6
から定格電圧以上の電圧を印加して炭素質材料の膨張に
よって単位コンデンサを賦活する。

【0021】第一の寸法制限構造体は、賦活時に発生す
る圧力を保持することができるものであれば、箱形、枠
体等から構成されたものを用いることができるが、ねじ
によって電気二重層コンデンサの保持間隔が調整可能な
もの、油圧、空気圧等によって電気二重層コンデンサの
保持部の着脱が容易なもの等を用いることによって、第
一の寸法制限体の取り付けおよび取り外しが容易なもの
を用いることが好ましい。

【0022】次に、充電の終了後、放電を行い膨張圧が
通常使用時に緊迫ベルト 3 で印加される圧力以下に低下
した状態で、図 3 (B) に示すように第一の寸法制限構
造体 5 を取り除き、第二の寸法制限構造体のみによって
保持する。次いで、図 3 (C) に示すように、コンデン
サ集合体 4 を容器 7 に収容して電気二重層コンデンサと
する。

【0023】また、図 3 (D) に示すように、容器 7 と
して膨張圧力を保持することができる強度が大きなもの
を用いるならば、容器 7 を第二の寸法制限構造体とする
ことができるので、容器 7 に電気二重層コンデンサを収
容した状態で第一の寸法制限構造体に取り付けて、賦活
の後に第一の寸法構造制限体を取り外して電気二重層コ
ンデンサとして使用しても良い。

【0024】例えば、緊迫ベルトを用いた場合を例にす
れば、充電開始前に緊迫ベルト 3 によって 2 kg/cm^2 で加圧し、加圧によって電極と集電体の接触を良好な
ものとして内部抵抗を低下させた状態で、寸法制限構造
体 5 を装着して充電を開始し、4 V まで充電して賦活す
ると、電極の膨張が起こり、約 9 kg/cm^2 の圧力が
寸法制限構造体に加わるが、賦活終了後に充電電流を放
電すると圧力が低下するので、圧力の低下後に寸法制限
構造体を取り外すことができる。以後の 3 V までの充電
ではおよそ 7 kg/cm^2 の膨張圧に留まる。緊迫ベル
トで与えた与圧の分を差し引くと、その後容器で耐える
べき圧力は約 5 kg/cm^2 となるので、容器の設計強
度を約半分に軽減することができる。

【0025】また、賦活の際の電気二重層コンデンサの
電圧の上昇速度は、電圧を急激に上昇させるのではな
く、電圧を徐々に上昇させることによって、給電用電極
から離れた電極も十分に賦活することが好ましい。

【0026】また、図 4 は、本発明の他の実施例を説明
する図である。コンデンサ集合体 4 には、少なくとも一
方の端板に代えてばね体 8 を設けることによって、緊迫

ベルト 3 を剛体で構成することが可能であり、また緊迫
ベルト 3 とばね体 8 の両方でコンデンサ集合体に印加さ
れる張力を調整しても良い。

【0027】本発明の電気二重層コンデンサは、電極の
賦活のみを組み立て前に行っても良いが、所定の個数の
単位電気二重層コンデンサを積層した後に、賦活時の最
大膨張圧力に抗する圧力を加圧して賦活した後に、寸法
構造制限体を取り除いたものであっても良い。

【0028】本発明に用いる炭素質材料は、板状に成形
して板状面の両面に集電極を積層した電気二重層コン
デンサを組み立てて、両集電極間に電圧を印加した場合に
は、炭素質材料が膨張するという性質を有しており、と
くに主として両集電極による電圧印加方向に膨張する
という特性を有しており、電圧の印加によって大きく膨張
するものの方が電気二重層コンデンサとしての性能が大
きくなるが、 2 kg/cm^2 以上の膨張圧が生じるもの
が好ましい。

【0029】本発明の電気二重層コンデンサに好適な炭
素質材料は、賦活が進んでいない低温焼成した炭素材料
を用いることができるが、活性炭原料として用いられる
木材、果実殻、石炭、ピッチ、石油コークス等の種々の
材料を用いて製造することができる。例えば、賦活前に
不活性雰囲気中において熱処理して、賦活が大きく進行
しないようにしたり、あるいは賦活操作を短時間とする
等の処理によって製造することができ、熱処理温度とし
ては、 600°C ないし 1000°C 程度の比較的低温で焼
成を行ったものが好ましい。

【0030】

【発明の効果】本発明の電気二重層コンデンサは、電気
二重層コンデンサの使用状態において、比較的小さな寸
法制限構造体を設けるのみで、電圧印加時の膨張圧力に
抗することが可能となるので、膨張性の電極を有する電
気二重層コンデンサの使用範囲を広げることが可能とな
る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、充電時の圧力変化と電圧の変化の一例
を説明する図である。

【図 2】図 2 は、充電時の圧力変化と電圧の変化を他の
例を説明する図である。

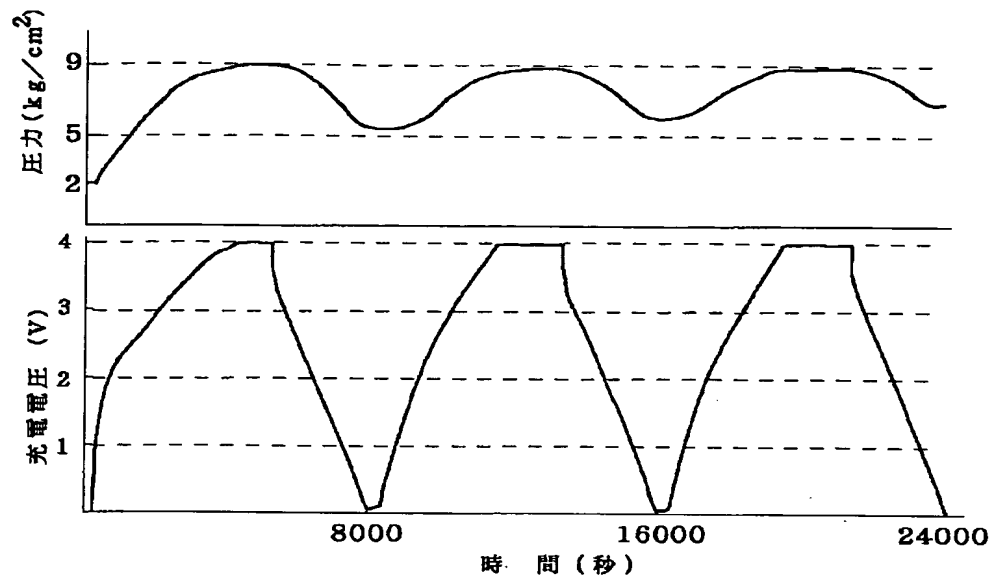
【図 3】図 3 は、本発明の電気二重層コンデンサの製造
方法を説明する図である。

【図 4】図 4 は、本発明の電気二重層コンデンサの他の
実施例を説明する図である。

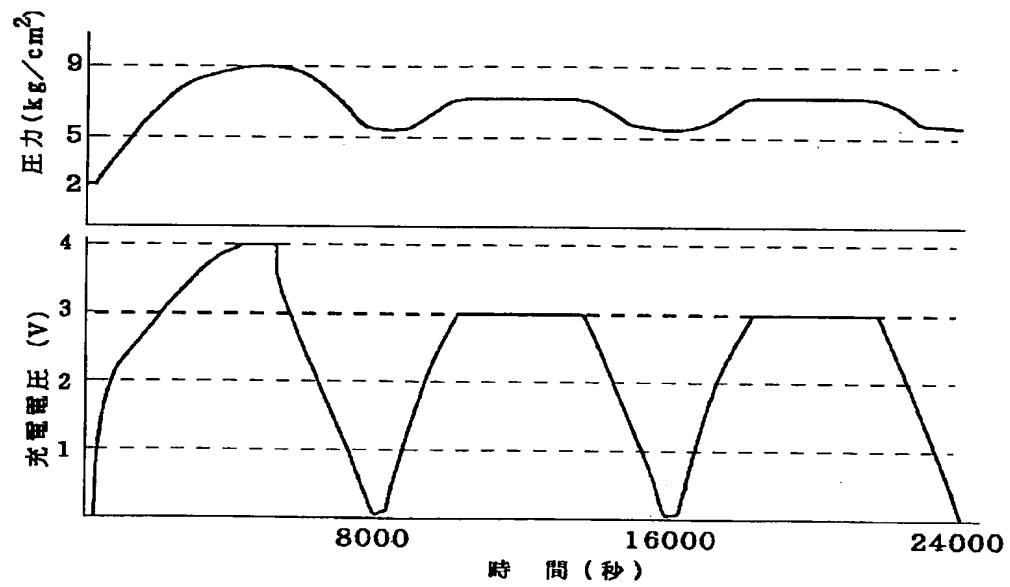
【符号の説明】

1…単位コンデンサ、2…端板、3…緊迫ベルト、4…
コンデンサ集合体、5…寸法制限構造体、6…充放電装
置、7…コンデンサ容器、8…ばね体

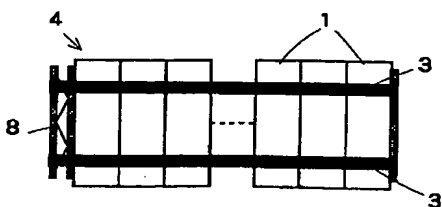
【図1】



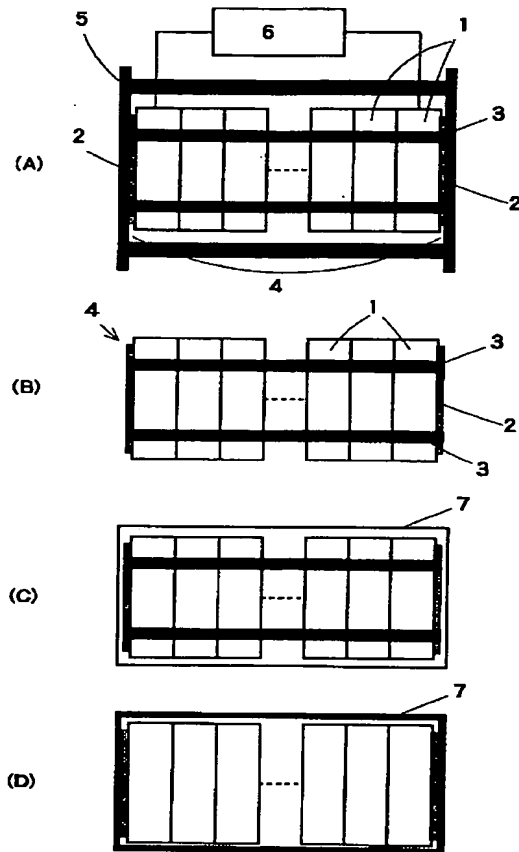
【図2】



【図4】



【図 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.